

JP2002134122

Publication Title:

FUEL ELECTRODE MATERIAL FOR METHANOL FUEL CELL, METHANOL FUEL CELL, AND MANUFACTURING METHOD OF THEM

Abstract:

Abstract of JP2002134122

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst or a material for a methanol fuel electrode of a low price, direct type methanol fuel cell, the methanol fuel electrode having a catalyst for the material, and/or provide the direct type methanol fuel cell having the catalyst or the material. SOLUTION: The methanol fuel electrode material for the direct type methanol fuel cell has a heteropoly acid comprising hydrogen, oxygen, phosphorus, and a first metal, such as H₃PW₁₂O₄₀, a second metal and/or carbon. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-134122
(P2002-134122A)

(43) 公開日 平成14年5月10日 (2002.5.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 M 4/90		H 0 1 M 4/90	B 4 G 0 6 9
B 0 1 J 27/186		B 0 1 J 27/186	M 5 H 0 1 8
27/199		27/199	M 5 H 0 2 6
H 0 1 M 8/22		H 0 1 M 8/22	Z

審査請求 未請求 請求項の数41 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-327710 (P2000-327710)

(22) 出願日 平成12年10月26日 (2000.10.26)

(71) 出願人 500498246

大友 順一郎

東京都文京区弥生2-11-16 東京大学大
学院工学系研究科化学システム工学専攻
工学部9号館

(71) 出願人 500498268

温 慶祐

東京都文京区弥生2-11-16 東京大学大
学院工学系研究科化学システム工学専攻
工学部9号館

(74) 代理人 100103447

弁理士 井波 実

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタノール燃料電池用燃料極材料及びメタノール燃料電池、並びにこれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 非常に安価な直接型メタノール燃料電池のメ
タノール燃料極用触媒もしくは材料、該触媒もしくは材
料を有するメタノール燃料極、及び／又は該触媒もし
くは材料を有する直接型メタノール燃料電池の提供。

【解決手段】 $H_3PW_{12}O_{40}$ などの、その構成元
素が水素、酸素、リン及び第1の金属からなるヘテロポ
リ酸と第2の金属及び／又は炭素とを有する直接型メ
タノール燃料電池用メタノール燃料極材料により、上記課
題を解決する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヘテロポリ酸と第1の金属及び／又は炭素とを有してなる直接型メタノール燃料電池用メタノール燃料極材料。

【請求項2】 前記材料は、ヘテロポリ酸と第1の金属と炭素とを有してなる請求項1記載の材料。

【請求項3】 前記第1の金属が、白金、ルテニウム、白金及びルテニウムの合金、ニッケル、銅、鉄、マンガ、ン、コバルト、パラジウム、並びにセシウムからなる群から選ばれる請求項1又は請求項2記載の材料。

【請求項4】 前記ヘテロポリ酸は、その構成元素がリン、ケイ素及びゲルマニウムからなる群から選ばれる第1の元素；第2の元素；水素；並びに酸素を有してなる請求項1～請求項3のいずれか1項記載の材料。

【請求項5】 前記第2の元素が、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ及びタンタルからなる群から選ばれる請求項4記載の材料。

【請求項6】 前記ヘテロポリ酸は、前記水素の一部を第3の元素で置換してなり、且つ該第3の元素が白金、ニッケル、銅、鉄、セシウム、マンガ、ン、コバルト及びパラジウムからなる群から選ばれる1種以上である請求項4又は請求項5記載の材料。

【請求項7】 前記第3の元素が2種以上であり、2種以上のうちの第1の種が白金、ニッケル、銅及び鉄からなる群から選ばれ、第2の種がセシウムである請求項6記載の材料。

【請求項8】 前記ヘテロポリ酸が、 $H_l PM_m O_n$ （式中、Mは第2の金属を示し、l、m及びnは1以上の整数である）である請求項1～請求項7のいずれか1項記載の材料。

【請求項9】 前記ヘテロポリ酸が、 $H_q PW_r O_s$ （式中、q、r及びsは1以上の整数である）である請求項1～請求項8のいずれか1項記載の材料。

【請求項10】 前記ヘテロポリ酸が、 $H_3 PW_{12} O_{40}$ である請求項1～請求項9のいずれか1項記載の材料。

【請求項11】 カソード極、アノード極、及び該両極に挟まれた電解質を有してなる燃料電池であって、前記アノード極がヘテロポリ酸と第1の金属及び／又は炭素とを有することを特徴とする燃料電池。

【請求項12】 前記電解質は、ヘテロポリ酸と第1の金属と炭素とを有する請求項11記載の燃料電池。

【請求項13】 前記第1の金属が、白金、ルテニウム、白金及びルテニウムの合金、ニッケル、銅、鉄、マンガ、ン、コバルト、パラジウム、並びにセシウムからなる群から選ばれる請求項11又は請求項12記載の燃料電池。

【請求項14】 前記ヘテロポリ酸は、その構成元素がリン、ケイ素及びゲルマニウムからなる群から選ばれる第1の元素；第2の元素；水素；並びに酸素を有してな

る請求項11～請求項13のいずれか1項記載の燃料電池。

【請求項15】 前記第2の元素が、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ及びタンタルからなる群から選ばれる請求項12記載の燃料電池。

【請求項16】 前記ヘテロポリ酸は、前記水素の一部を第3の元素で置換してなり、且つ該第3の元素が白金、ニッケル、銅、鉄、セシウム、マンガ、ン、コバルト及びパラジウムからなる群から選ばれる1種以上である請求項14又は請求項15記載の材料。

【請求項17】 前記第3の元素が2種以上であり、2種以上のうちの第1の種が白金、ニッケル、銅及び鉄からなる群から選ばれ、第2の種がセシウムである請求項16記載の材料。

【請求項18】 前記ヘテロポリ酸が、 $H_l PM_m O_n$ （式中、Mは第2の金属を示し、l、m及びnは1以上の整数である）である請求項11～請求項17のいずれか1項記載の燃料電池。

【請求項19】 前記ヘテロポリ酸が、 $H_q PW_r O_s$ （式中、q、r及びsは1以上の整数である）である請求項11～請求項18のいずれか1項記載の燃料電池。

【請求項20】 前記ヘテロポリ酸が、 $H_3 PW_{12} O_{40}$ である請求項11～請求項19のいずれか1項記載の燃料電池。

【請求項21】 前記燃料電池が、直接型メタノール固体高分子燃料電池である請求項11～請求項20のいずれか1項記載の燃料電池。

【請求項22】 ヘテロポリ酸と第1の金属及び／又は炭素とを有してなる直接型メタノール燃料電池用メタノール燃料極材料の製造方法であって、ヘテロポリ酸－溶解性溶媒に前記ヘテロポリ酸を溶解して溶液を得る工程、該溶液に第1の金属及び／又は炭素を均一に懸濁して懸濁液を得る工程、及び該懸濁液を乾燥して前記材料を得る工程を有する、上記方法。

【請求項23】 前記材料は、ヘテロポリ酸と第1の金属と炭素とを有してなる請求項22記載の方法。

【請求項24】 前記第1の金属が、白金、ルテニウム、白金及びルテニウムの合金、ニッケル、銅、鉄、マンガ、ン、コバルト、パラジウム、並びにセシウムからなる群から選ばれる請求項22又は請求項23記載の方法。

【請求項25】 前記ヘテロポリ酸は、その構成元素がリン、ケイ素及びゲルマニウムからなる群から選ばれる第1の元素；第2の元素；水素；並びに酸素を有してなる請求項22～請求項24のいずれか1項記載の方法。

【請求項26】 前記第2の元素が、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ及びタンタルからなる群から選ばれる請求項25記載の方法。

【請求項27】 前記ヘテロポリ酸は、前記水素の一部を第3の元素で置換してなり、且つ該第3の元素が白

金、ニッケル、銅、鉄、セシウム、マンガン、コバルト及びパラジウムからなる群から選ばれる1種以上である請求項25又は請求項26記載の材料。

【請求項28】 前記第3の元素が2種以上であり、2種以上のうちの第1の種が白金、ニッケル、銅及び鉄からなる群から選ばれ、第2の種がセシウムである請求項27記載の材料。

【請求項29】 前記ヘテロポリ酸が、 $H_l PM_m O_n$ (式中、Mは第2の金属を示し、l、m及びnは1以上の整数である)である請求項22～請求項28のいずれか1項記載の方法。

【請求項30】 前記ヘテロポリ酸が、 $H_q PW_r O_s$ (式中、q、r及びsは1以上の整数である)である請求項22～請求項29のいずれか1項記載の方法。

【請求項31】 前記ヘテロポリ酸が、 $H_3 PW_{12} O_{40}$ である請求項22～請求項30のいずれか1項記載の方法。

【請求項32】 カソード極、アノード極、及び該両極に挟まれた電解質を有してなる燃料電池であって前記アノード極がヘテロポリ酸と第1の金属及び／又は炭素とを有する燃料電池の製造方法であって、ヘテロポリ酸-溶解性溶媒に前記ヘテロポリ酸を溶解して溶液を得る工程、該溶液に第1の金属及び／又は炭素を均一に懸濁して懸濁液を得る工程、該懸濁液を支持体に塗布して乾燥して前記カソード極を得る工程、及び前記電解質を挟むようにして該カソード極と前記アノード極とを密着させる工程を有する、上記方法。

【請求項33】 前記カソード極は、ヘテロポリ酸と第1の金属と炭素とを有する請求項32記載の方法。

【請求項34】 前記第1の金属が、白金、ルテニウム、白金及びルテニウムの合金、ニッケル、銅、鉄、マンガン、コバルト、パラジウム、並びにセシウムからなる群から選ばれる請求項32又は請求項33記載の方法。

【請求項35】 前記ヘテロポリ酸は、その構成元素がリン、ケイ素及びゲルマニウムからなる群から選ばれる第1の元素；第2の元素；水素；並びに酸素を有してなる請求項32～請求項34のいずれか1項記載の方法。

【請求項36】 前記第2の元素が、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ及びタンタルからなる群から選ばれる請求項35記載の方法。

【請求項37】 前記ヘテロポリ酸は、前記水素の一部を第3の元素で置換してなり、且つ該第3の元素が白金、ニッケル、銅、鉄、セシウム、マンガン、コバルト及びパラジウムからなる群から選ばれる1種以上である請求項35又は請求項36記載の材料。

【請求項38】 前記第3の元素が2種以上であり、2種以上のうちの第1の種が白金、ニッケル、銅及び鉄からなる群から選ばれ、第2の種がセシウムである請求項37記載の材料。

【請求項39】 前記ヘテロポリ酸が、 $H_l PM_m O_n$ (式中、Mは第2の金属を示し、l、m及びnは1以上の整数である)である請求項32～請求項38のいずれか1項記載の方法。

【請求項40】 前記ヘテロポリ酸が、 $H_q PW_r O_s$ (式中、q、r及びsは1以上の整数である)である請求項32～請求項39のいずれか1項記載の方法。

【請求項41】 前記ヘテロポリ酸が、 $H_3 PW_{12} O_{40}$ である請求項32～請求項39のいずれか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、直接型メタノール燃料電池用のメタノール燃料極（アノード極）材料に関する。特に、比較的安価で高活性を示すメタノール燃料極（アノード極）材料用の触媒に関する。また、本発明は、これらの材料又は触媒の製造方法、並びに燃料電池及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】地球温暖化問題を引き起こしている二酸化炭素の排出を削減する技術として、燃料電池が注目されている。燃料電池は、使用される電解質の違いにより、いくつかの種類に分類でき、リン酸型（AFC）、溶融炭酸塩型（MCFC）、固体高分子型（PEFC）、及び固体酸化物型（SOFC）などがある。この中で、PEFCは、常温～100℃での低温で運転可能であるため、その利用が期待されているが、水素を直接、その燃料とするPEFCは、水素の貯蔵方法の点及びエネルギーの体積密度が小さい点に問題がある。

【0003】一方、液体燃料であるメタノールから改質した水素を用いる方法は、水素を直接用いる方法で生じる問題点が抑えられ、有力な方法である。メタノールを用いる方法のうち、メタノールを直接電極上で反応させる直接メタノール型燃料電池（DMFC、Direct Methanol Fuel Cell）が特に注目されている。即ち、DMFCは、改質器が不要であり、小型、軽量化が可能であるため、自動車用電力源、携帯電話などの携帯用電源として期待されている。

【0004】DMFCの電極反応は、次のようになる。即ち、メタノール燃料極（アノード極）では $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ 、空気極（カソード極）では $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ である。上記メタノール燃料極では、触媒、特にPtを用いた触媒により、その反応を促進している。Ptは、メタノールの解離吸着過程に対する活性は高いが、メタノール酸化過程で生成するCO及び／又はCHOなどの中間生成物の酸化活性は低い。

【0005】そのため、中間生成物の酸化除去を促進するために、a) Ptと他の金属、例えばRu、Os、Ir及び／又はSnとの合金；並びにb) 酸化物、例えば

ZrO_2 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 又は WO_3 などに Pt を担持した二元触媒；などが試されている。これらの中で、Pt-Ru 触媒は、Ru が水の吸着を促進し OH が生成されるため、最も高い活性を有している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、現段階において、最も高い活性を示す Pt-Ru 触媒でさえ、実用化に十分な性能が得られていない。また、Pt 及び Ru は、双方共に高価である。

【0007】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明の目的は、上記課題を解決することにある。具体的には、本発明の目的は、非常に安価なメタノール燃料極用触媒、該触媒を有するメタノール燃料極、及び／又は該触媒を有する直接型メタノール燃料電池を提供することにある。

【0008】また、本発明の目的は、上記目的に加えて、又は上記目的の他に、Pt-Ru 触媒と同程度か又はそれ以上の性能を有するメタノール燃料極用触媒もしくは材料、該触媒もしくは材料を有するメタノール燃料極、及び／又は該触媒もしくは材料を有する直接型メタノール燃料電池を提供することにある。さらに、本発明の目的は、上記目的に加えて、又は上記目的の他に、上記触媒もしくは材料の製造方法、及び燃料電池の製造方法を提供することにある。

【0009】本発明者らは、鋭意検討の結果、プロトン伝導性及び酸化力の双方、並びに還元雰囲気下での電子伝導性を兼ね備えるヘテロポリ酸を用いることにより、上記課題を解決できることを見出した。即ち、以下の発明を見出した。

【0010】<1> ヘテロポリ酸と第1の金属及び／又は炭素とを有してなる直接型メタノール燃料電池用メタノール燃料極材料。

<2> 上記<1>において、材料は、ヘテロポリ酸と第1の金属と炭素とを有してなるのがよい。

【0011】<3> 上記<1>又は<2>において、第1の金属が、白金、ルテニウム、白金及びルテニウムの合金、ニッケル、銅、鉄、マンガン、コバルト、パラジウム、並びにセシウムからなる群から選ばれるのがよい。

<4> 上記<1>又は<2>において、ヘテロポリ酸は、その構成元素がリン、ケイ素及びゲルマニウムからなる群から選ばれる第1の元素；第2の元素；水素；並びに酸素を有してなるのがよい。

【0012】<5> 上記<4>において、第2の元素が、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ及びタンタルからなる群から選ばれるのがよい。

<6> 上記<4>又は<5>において、ヘテロポリ酸は、前記水素の一部を第3の元素で置換してなり、且つ該第3の元素が白金、ニッケル、銅、鉄、セシウム、マ

ンガン、コバルト及びパラジウムからなる群から選ばれる1種以上であるのがよい。

【0013】<7> 上記<6>において、第3の元素が2種以上であり、2種以上のうちの第1の種が白金、ニッケル、銅及び鉄からなる群から選られ、第2の種がセシウムであるのがよい。

<8> 上記<1>～<7>のいずれかにおいて、ヘテロポリ酸が、 $\text{H}_l\text{PM}_m\text{O}_n$ （式中、Mは第2の金属を示し、l、m及びnは1以上の整数である）であるのがよい。

【0014】<9> 上記<1>～<8>のいずれかにおいて、ヘテロポリ酸が、 $\text{H}_q\text{PW}_r\text{O}_s$ （式中、q、r及びsは1以上の整数である）であるのがよい。

<10> 上記<1>～<9>のいずれかにおいて、ヘテロポリ酸が、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ であるのがよい。

【0015】<11> カソード極、アノード極、及び該両極に挟まれた電解質を有してなる燃料電池であって、前記アノード極がヘテロポリ酸と第1の金属及び／又は炭素とを有することを特徴とする燃料電池。

<12> 上記<11>において、電解質は、ヘテロポリ酸と第1の金属と炭素とを有するのがよい。

【0016】<13> 上記<11>又は<12>において、第1の金属が、白金、ルテニウム、白金及びルテニウムの合金、ニッケル、銅、鉄、マンガン、コバルト、パラジウム、並びにセシウムからなる群から選ばれるのがよい。

<14> 上記<11>～<13>のいずれかにおいて、ヘテロポリ酸は、その構成元素がリン、ケイ素及びゲルマニウムからなる群から選ばれる第1の元素；第2の元素；水素；並びに酸素を有してなるのがよい。

【0017】<15> 上記<14>において、第2の元素が、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ及びタンタルからなる群から選ばれるのがよい。

<16> 上記<14>又は<15>において、ヘテロポリ酸は、前記水素の一部を第3の元素で置換してなり、且つ該第3の元素が白金、ニッケル、銅、鉄、セシウム、マンガン、コバルト及びパラジウムからなる群から選ばれる1種以上であるのがよい。

【0018】<17> 上記<16>において、第3の元素が2種以上であり、2種以上のうちの第1の種が白金、ニッケル、銅及び鉄からなる群から選られ、第2の種がセシウムであるのがよい。

<18> 上記<11>～<17>のいずれかにおいて、ヘテロポリ酸が、 $\text{H}_l\text{PM}_m\text{O}_n$ （式中、Mは第2の金属を示し、l、m及びnは1以上の整数である）であるのがよい。

【0019】<19> 上記<11>～<18>のいずれかにおいて、ヘテロポリ酸が、 $\text{H}_q\text{PW}_r\text{O}_s$ （式中、q、r及びsは1以上の整数である）であるのがよい。

<20> 上記<11>～<19>のいずれかにおいて、ヘテロポリ酸が、 $H_3PW_{12}O_{40}$ であるのがよい。

<21> 上記<11>～<20>のいずれかにおいて、燃料電池が、直接型メタノール固体高分子燃料電池であるのがよい。

【0020】<22> ヘテロポリ酸と第1の金属及び／又は炭素とを有してなる直接型メタノール燃料電池用メタノール燃料極材料の製造方法であって、ヘテロポリ酸-溶解性溶媒に前記ヘテロポリ酸を溶解して溶液を得る工程、該溶液に第1の金属及び／又は炭素を均一に懸濁して懸濁液を得る工程、及び該懸濁液を乾燥して前記材料を得る工程を有する、上記方法。

【0021】<23> 上記<22>において、材料は、ヘテロポリ酸と第1の金属と炭素とを有してなるのがよい。

<24> 上記<22>又は<23>において、第1の金属が、白金、ルテニウム、白金及びルテニウムの合金、ニッケル、銅、鉄、マンガン、コバルト、パラジウム、並びにセシウムからなる群から選ばれるのがよい。

【0022】<25> 上記<22>～<24>のいずれかにおいて、ヘテロポリ酸は、その構成元素がリン、ケイ素及びゲルマニウムからなる群から選ばれる第1の元素；第2の元素；水素；並びに酸素を有してなるのがよい。<26> 上記<25>において、第2の元素が、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ及びタンタルからなる群から選ばれるのがよい。

【0023】<27> 上記<25>又は<26>において、ヘテロポリ酸は、前記水素の一部を第3の元素で置換してなり、且つ該第3の元素が白金、ニッケル、銅、鉄、セシウム、マンガン、コバルト及びパラジウムからなる群から選ばれる1種以上であるのがよい。

<28> 上記<27>において、第3の元素が2種以上であり、2種以上のうちの第1の種が白金、ニッケル、銅及び鉄からなる群から選ばれ、第2の種がセシウムであるのがよい。

【0024】<29> 上記<22>～<28>のいずれかにおいて、ヘテロポリ酸が、 $H_lPM_mO_n$ （式中、Mは第2の金属を示し、l、m及びnは1以上の整数である）であるのがよい。

<30> 上記<22>～<29>のいずれかにおいて、ヘテロポリ酸が、 $H_qPW_rO_s$ （式中、q、r及びsは1以上の整数である）であるのがよい。

<31> 上記<22>～<30>のいずれかにおいて、ヘテロポリ酸が、 $H_3PW_{12}O_{40}$ であるのがよい。

【0025】<32> カソード極、アノード極、及び該両極に挟まれた電解質を有してなる燃料電池であって前記アノード極がヘテロポリ酸と第1の金属及び／又は炭素とを有する燃料電池の製造方法であって、ヘテロポ

リ酸-溶解性溶媒に前記ヘテロポリ酸を溶解して溶液を得る工程、該溶液に第1の金属及び／又は炭素を均一に懸濁して懸濁液を得る工程、該懸濁液を支持体に塗布して乾燥して前記カソード極を得る工程、及び前記電解質を挟むようにして該カソード極と前記アノード極とを密着させる工程を有する、上記方法。

【0026】<33> 上記<32>において、カソード極は、ヘテロポリ酸と第1の金属と炭素とを有するのがよい。

<34> 上記<32>又は<33>において、第1の金属が、白金、ルテニウム、白金及びルテニウムの合金、ニッケル、銅、鉄、マンガン、コバルト、パラジウム、並びにセシウムからなる群から選ばれるのがよい。

【0027】<35> 上記<32>～<34>のいずれかにおいて、ヘテロポリ酸は、その構成元素がリン、ケイ素及びゲルマニウムからなる群から選ばれる第1の元素；第2の元素；水素；並びに酸素を有してなるのがよい。

<36> 上記<35>において、第2の金属が、元素が、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ及びタンタルからなる群から選ばれるのがよい。

【0028】<37> 上記<35>又は<36>において、ヘテロポリ酸は、前記水素の一部を第3の元素で置換してなり、且つ該第3の元素が白金、ニッケル、銅、鉄、セシウム、マンガン、コバルト及びパラジウムからなる群から選ばれる1種以上であるのがよい。

<38> 上記<37>において、第3の元素が2種以上であり、2種以上のうちの第1の種が白金、ニッケル、銅及び鉄からなる群から選ばれ、第2の種がセシウムであるのがよい。

【0029】<39> 上記<32>～<38>のいずれかにおいて、ヘテロポリ酸が、 $H_lPM_mO_n$ （式中、Mは第2の金属を示し、l、m及びnは1以上の整数である）であるのがよい。

<40> 上記<32>～<39>のいずれかにおいて、ヘテロポリ酸が、 $H_qPW_rO_s$ （式中、q、r及びsは1以上の整数である）であるのがよい。

<41> 上記<32>～<40>のいずれかにおいて、ヘテロポリ酸が、 $H_3PW_{12}O_{40}$ であるのがよい。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明をより詳細に説明する。本発明の直接型メタノール燃料電池用メタノール燃料極材料は、ヘテロポリ酸と第1の金属及び／又は炭素とを有する。即ち、本発明の材料は、ヘテロポリ酸と第1の金属とを有するか、ヘテロポリ酸と炭素とを有するか、又はヘテロポリ酸と第1の金属と炭素とを有する。好ましくは、本発明の材料は、ヘテロポリ酸と第1の金属と炭素とを有するのがよい。

【0031】（ヘテロポリ酸）本発明のメタノール燃料

極材料は、ヘテロポリ酸を含有する。本明細書において、ヘテロポリ酸とは、その構成元素が水素、酸素、第1の元素及び第2の元素金属を有してなるものをいう。第1の元素は、リン、ケイ素及びゲルマニウムからなる群から選ばれる。特に第1の元素はリンであるのがよい。

【0032】また、ヘテロポリ酸中の第2の元素として、モリブデン(Mo)及びタングステン(W)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)及びタンタル(Ta)を挙げることができる。

【0033】さらに、ヘテロポリ酸の水素の一部が第3の元素で置換されていてもよい。第3の元素は、1種であっても、2種であっても、3種以上であってもよい。第3の元素は、白金、ニッケル、銅、鉄、セシウム、マンガン、コバルト及びパラジウムからなる群から選ばれるのがよい。なお、第3の元素が2種以上である場合、第1の種が白金、ニッケル、銅及び鉄からなる群から選ばれ、第2の種がセシウムであるのがよい。

【0034】即ち、本発明において用いることができるヘテロポリ酸は、 $H_l E^1_m E^2_m \cdot O_n$ (式中、 E^1 は第1の元素を示し、 E^2 は第2の元素を示し、 l 、 m 、 m' 及び n は1以上の整数である)と表すことができる。また、水素の一部が第3の元素で置換されている場合、ヘテロポリ酸は、 $H_l \cdot E^3_m \cdot E^1_m E^2_m \cdot O_n$ (式中、 E^1 は第1の元素を示し、 E^2 は第2の元素を示し、 E^3 は第3の元素を示し、 l 、 m 、 m' 、 m'' 及び n は1以上の整数である)と表すことができる。これらのうち、 E^1 がリン(P)であるのがよい。さらに、 E^2 がタングステン(W)又はモリブデン(Mo)であるのがよい。即ち、 $H_q PW_r O_s$ (式中、 q 、 r 及び s は1以上の整数である)、又は $H_q \cdot PMo_r \cdot O_s$ (式中、 q 、 r 及び s は1以上の整数である)であるのがよく、好ましくは $H_q PW_r O_s$ 、より好ましくは $H_3 PW_{12} O_{40}$ であるのがよい。

【0035】さらに、 $H_3 PW_{12} O_{40}$ の水素(H)の一部が、上述のように、第3の元素で置換されているものも用いることができる。例えば、 $H_{3-x} E^3_x W_{12} O_{40}$ 又は $H_{3-x-y} E^3_x E^4_y PW_{12} O_{40}$ に(E^3 及び E^4 は、上述の第3の元素を示し、 x 及び y は1以上の整数を示す)などを挙げることができる。なお、第1の金属を用いる場合、該第1の金属と上記第3の元素とが同じであってもよい。

【0036】(第1の金属)本発明のメタノール燃料極材料に用いられる第1の金属は、白金(Pt)、ルテニウム(Ru)、白金及びルテニウムの合金；並びにニッケル(Ni)、銅(Cu)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、コバルト(Co)、パラジウム(Pd)及びセシウム(Cs)、並びにこれらのうちの2種以上からなる合金からなる群から選ばれるのがよく、特に白金(P

t)、ルテニウム(Ru)、白金及びルテニウムの合金からなる群から選ばれるのがよい。即ち、第1の金属は、1種であっても、2種であっても、3種以上であってもよい。

【0037】(その他の成分)また、本発明のメタノール燃料極材料は、上記の他に、プロトン伝導性を有し且つ電子伝導性を有する材料を有するのがよく、例えばNa fionなどを有しているのがよい。

【0038】(各成分の量)上述した、本発明のメタノール燃料極材料に用いられる各成分の量は、次のような範囲であるのがよい。即ち、ヘテロポリ酸は、メタノール燃料極材料100重量%中、10~70重量%、好ましくは30~40重量%であるのがよい。

【0039】炭素を本発明の材料に用いる場合、該炭素の量は、メタノール燃料極材料100重量%中、5~40重量%、好ましくは15~20重量%であるのがよい。また、本発明の材料中のヘテロポリ酸：炭素(重量比率)は、1:4~14:1、好ましくは2:1であるのがよい。

【0040】第1の金属を本発明の材料に用いる場合、該第1の金属の量は、メタノール燃料極材料100重量%中、5~50重量%、好ましくは10~20重量%であるのがよい。また、本発明の材料中のヘテロポリ酸：第1の金属(重量比率)は、1:5~14:1、好ましくは2:1であるのがよい。

【0041】(製法)本発明のメタノール燃料極材料は、例えば、次のように調製することができる。即ち、ヘテロポリ酸-溶解性溶媒にヘテロポリ酸を加えて溶解させて溶液を得る。次いで、該溶液に、炭素及び/又は第1の金属を加えて、均一な懸濁液を得る。懸濁液から溶媒を乾燥することにより除去して、メタノール燃料極材料を得る。より具体的には、上記溶媒として水を用いる。また、例えばカーボンペーパーなどの所望なメタノール燃料極用支持体上に得られた懸濁液を塗布し、その後乾燥することにより、メタノール燃料極材料を得ることができる。

【0042】(燃料電池)本発明は、上述のメタノール燃料極材料を有する燃料電池も提供する。燃料電池は、上述のメタノール燃料極材料を有するアノード極、カソード極、及び両極に挟まれた電解質を有してなる。

【0043】本発明の燃料電池のアノード極は、上述のメタノール燃料極材料を有していれば、その他の材料を有していてもよい。このアノード極は、上述のように、調製することができる。また、カソード極は、メタノール燃料電池に所望な特性を有するものであれば、従来より公知のものであっても、将来開発されるものであってもよい。さらに、電解質は、メタノール燃料電池に所望な特性、例えばプロトン伝導性を有するものであれば、従来より公知のものであっても、将来開発されるものであってもよい。

【0044】本発明の燃料電池は、上記で得られたアノード極を、電解質を挟むように、カソード極と密着させることにより、得ることができる。

【0045】

【実施例】以下、実施例を用いて、本発明をより具体的に説明する。但し、本実施例は単に例示であって、本発明を限定するものと解釈してはならない。

(実施例1) ヘテロポリ酸 $H_3PW_{12}O_{40}$ 、0.10gを水1.45gに溶解し、 $H_3PW_{12}O_{40}$ 水溶液を調製した。この水溶液にPt/C(炭素0.05gに対してPt0.05gを担持したもの)0.10gを入れ、均一に混合して懸濁液を得た。懸濁液を乾燥して、 $H_3PW_{12}O_{40}$ -Pt-C触媒0.22gを得た。

【0046】得られた $H_3PW_{12}O_{40}$ -Pt-C触媒0.22gを、予め用意した5%NaFion溶液1.96cm³に入れて、20分間超音波処理することにより、触媒を十分に分散させたペーストを得た。得られたペースト60mgを円形カーボンペーパー(直径14mm、厚さ0.30mm)上に均一に塗布した後、1時間乾燥して、厚さ0.40mm、直径14mmのアノ

ード極A-1を得た。

【0047】アノード極A-1とは別に、カソード極B-1及び電解質C-1を用意した。カソード極B-1は、Pt-Ru1.0mg/cm²;カーボン1.0mg/cm²;及びNaFion1.7mg/cm²からなる、厚さ0.4mm、直径14mmの円形状であった。また、電解質C-1は、膜厚89μm、直径40mmの円形状NaFionであった。電解質C-1を挟むようにアノード極A-1とカソード極B-1とを配置し、130℃、6.0MPaで5分間熱圧着して電極-電解質接合体X-1を得た。

【0048】(比較例1)ヘテロポリ酸を含めないアノード極A-2を、実施例1のアノード極A-1と同様に、調製した。実施例1のカソード極B-1及び電解質C-1と同じカソード極及び電解質を用いて、電極-電解質接合体X-2を得た。なお、実施例1及び比較例1で得られた電極-電解質接合体X-1及びX-2の成分を以下の表1にまとめた。

【0049】

【表1】

表1. X-1及びX-2の成分

		触媒	Pt (mg/cm ²)	$H_3PW_{12}O_{40}$ (mg/cm ²)	C (mg/cm ²)	NaFion (mg/cm ²)
実施例1	X-1	$H_3PW_{12}O_{40}$ & Pt/C	0.96	2.1	1.1	1.6
比較例1	X-2	Pt/C	0.95	—	1.1	1.7

【0050】また、X-1及びX-2の燃料電池としてのアノード極(燃料極)過電圧及びI-V特性を測定した。測定に際し、以下の条件で行った。

【0051】温度90℃;

アノード極(燃料極)ガス: CH_3OH 10ml/分、 H_2O 60ml/分、Ar 30ml/分;
カソード極(空気極)ガス: O_2 100ml/分(H_2O バブリング)。

【0052】得られた結果を図1及び図2に示す。図1は、X-1及びX-2のアノード極(燃料極)過電圧を示すグラフであり、図2は、X-1及びX-2のI-V特性を示すグラフである。図1から、X-1を用いた本発明の燃料電池は、40mA/cm²以上の高電流密度領域において、小さくなることがわかった。即ち、X-1を用いた本発明の燃料電池は、ヘテロポリ酸を用いることにより、反応で生じたプロトンの伝導経路が増大し、且つヘテロポリ酸のC/O酸化反応が促進されたため、上記結果を得たものと考えられる。

【0053】また、I-V特性より、X-1を用いた本発明の燃料電池は、電圧降下の程度が抑えられ、高性能

の電池が得られることがわかった。

【0054】

【発明の効果】本発明により、非常に安価なメタノール燃料極用触媒、該触媒を有するメタノール燃料極、及び/又は該触媒を有する直接型メタノール燃料電池を提供することができる。

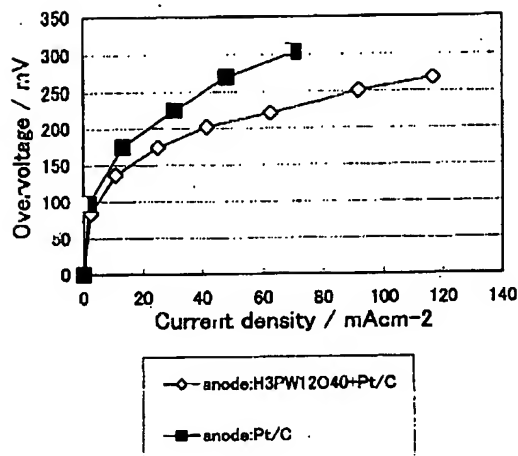
【0055】また、本発明により、上記効果に加えて、又は上記効果の他に、Pt-Ru触媒と同程度か又はそれ以上の性能を有するメタノール燃料極用触媒もしくは材料、該触媒もしくは材料を有するメタノール燃料極、及び/又は該触媒もしくは材料を有する直接型メタノール燃料電池を提供することができる。さらに、本発明により、上記効果に加えて、又は上記効果の他に、上記触媒もしくは材料の製造方法、及び燃料電池の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

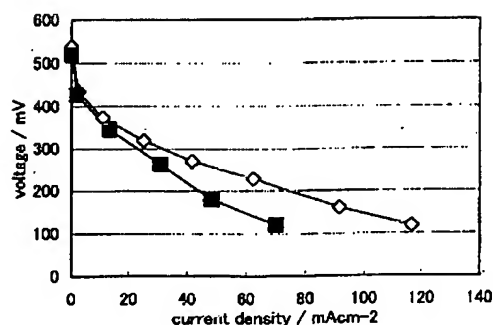
【図1】 実施例1及び比較例1の燃料電池のアノード極(燃料極)過電圧を示すグラフである。

【図2】 実施例1及び比較例1の燃料電池のI-V特性を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(71)出願人 500498279

江口 浩一

京都府京都市左京区吉田本町 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻

(71)出願人 500498914

高橋 宏

東京都文京区弥生2-11-16 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻工学部9号館

(72)発明者 大友 順一郎

東京都文京区弥生2-11-16 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻工学部9号館

(72)発明者 温 慶茹

東京都文京区弥生2-11-16 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻工学部9号館

(72)発明者 江口 浩一

京都府京都市左京区吉田本町 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻

(72)発明者 高橋 宏

東京都文京区弥生2-11-16 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻工学部9号館

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 AA09 BA08A

BA08B BB07A BB07B BC06A

BC23A BC31A BC54A BC55A

BC56A BC59A BC62A BC66A

BC67A BC68A BC70A BC72A

BC75A BC75B BD05A BD07A

BD07B CC32 DA06 EA08

FA03 FB23

5H018 AA07 AS07 EE02 EE03 EE04

EE11

5H026 AA08 EE02 EE11